Zur Kenntnis einiger Pyrazolidon- und Pyrazolon-Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock vorgelegt

von

HANS HORN

aus **Frankenthal** (Reinpfalz).

ACAD. LUGDUNI BIBL.

ROSTOCK.

Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b H.

1907.

Referent: Professor Dr. A. Michaelis.

Dem

Andenken seines teuren Vaters

sowie

seiner lieben Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553618_0026

Theoretischer Teil.

Nachdem A. Michaelis und dessen Schüler durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Pyrazolone eine Reihe äusserst interessanter, reaktionsfähiger Körper erhalten hatten, erschien es auch von Interesse die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die den Pyrazolonen nachstehenden Pyrazolidone kennen zu lernen.

Die Pyrazolidone sind den Pyrazolonen verwandte Körper. Sie enthalten gleich diesen einen fünfgliedrigen, stickstoffhaltigen Ring, wobei jedoch an Stelle der Doppelbindung zwei Wasserstoffatome getreten sind. Wir können sie deshalb auch als Dihydropyrazolone bezeichen.

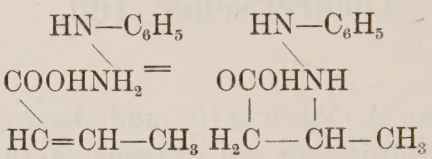
Trotz dieser nahen Verwandtschaft zeigen die Pyrazolidone in ihrem chemischen Verhalten eine grosse Abweichung von dem der Pyrazolone.

Zu meinen Versuchszwecken benutzte ich das von Herrn Dr. Vongerichten in den Höchster Farbwerken durch Condensation von gleichen Molekülen Crotonsäure (Schmelzpunkt 72 °) und Phenylhydrazin zuerst dargestellte, aber nicht näher untersuchte, später im Jahre 1892 von L. Knorr

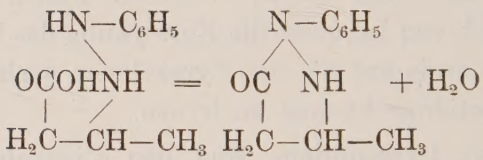
und P. Duden[1]) beschriebene 1 Phenyl- 3 Methyl- 5 Pyrazolidon.

Die Reaktion, welche nach den zuletzt genannten Chemikern in zwei Phasen vor sich geht, ist folgende:

Phase I.



Phase II.



Das Phenylmethylpyrazolidon ist ein aus Alkohol in schönen, weissen Nadeln, aus heissem Wasser in gut ausgebildeten, derben Prismen kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 84°.

Es ist leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser, Eisessig, Chloroform, Tuluol, ziemlich leicht löslich in Äther und siedet ohne Zersetzung bei 321° (korr.). Mit Wasserdämpfen ist das Pyrazolidon nicht merklich flüchtig. Es fehlen ihm vollständig die sauren Eigenschaften, dagegen besitzt es noch den basischen Charakter des Phenylmethylpyrazolons.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 759. Ber. d. d. chem. Ges. 26. 105.

Aus seiner wässrigen Lösung wird es durch verdünnte Natronlauge ausgefällt.

Den meisten von den gebräuchlichen Oxydationsmitteln gegenüber ist es sehr unbeständig, so reduziert es ammoniakalische Silberlösung, Fehlingsche Lösung, Eisenchlorid, Goldchlorid usw.

Lässt man auf das Pyrazolidon Oxydationsmittel einwirken, welche das sich bildende Pyrazolon noch weiter angreifen können, so erhält man sofort die entsprechenden Derivate des Pyrazolons.

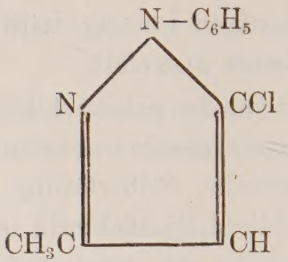
Während A. Michaelis und H. Röhmer[1]) durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol erhielten, wirkte das Phosphoroxychlorid auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon überhaupt nicht chlorierend ein.

A. Michaelis und H. Röhmer erhitzten zu dem genannten Zwecke 1 Mol. Phenylmethylpyrazolon mit $1^1/_2$ Mol. Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150°. Hierbei erhielten sie nach dem Reinigen mit Wasser und Natronlauge und nach dem Destillieren des rückständigen Öles das Chlorpyrazol als farblose Flüssigkeit in fast quantitativer Ausbeute.

Es wird also hierbei vom Phenylmethylpyrazolon ein Wasserstoffatom und ein Sauerstoffatom abgestalten und es tritt hierfür ein Chloratom ein.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 31. 2907.



Durch den Eintritt der beiden Wasserstoffatome in 2 und 3 Stellung des Phenylmethylpyrazolons, d. h. durch den Übergang des Phenylmethylpyrazolons in das Phenylpyrazolidon scheint sowohl das Sauerstoffatom in 5 Stellung, wie auch die Wasserstoffatome in 4 Stellung viel fester gebunden und weniger reaktionsfähig zu sein.

Bei meinen Versuchen erhitzte ich 1 Mol. Phenylmethylpyrazolidon mit $1^1/_2$ Mol. oder mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid 12 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 110°, 120°, 130° usw. je um 10° steigend bis 200°.

Das Reaktionsprodukt gab ich in eine hinreichende Menge Wasser, um das überschüssige Phosphoroxychlorid zu zerstören, neutralisierte mit Natriumcarbonat, dampfte zur Staubtrockene ein und zog den Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol aus.

Nach dem Versetzen dieses alkoholischen Auszuges mit wasserfreiem Aether fiel ein brauner, flockiger Niederschlag aus. Derselbe konnte aus keinem Lösungsmittel zum Kristallisieren gebracht werden. Das braune Pulver besitzt basischen

Charakter. Zur Reinigung wurde es mehrere Male in verdünnter Salzsäure gelöst und mit verdünnter Natronlauge wieder gefällt. Der sehr voluminöse Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser wiederholt gewaschen und getrocknet. Er zeigte einen Schmelzpunkt von 212°.

Auch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Phenylmethylpyrazolidon im Ölbade am Rückflusskühler erhielt ich stets dieses braune Reaktionsprodukt.

Dasselbe enthält kein Halogen; zwei Stickstoffbestimmungen ergaben ziemlich übereinstimmende Resultate.

0,1870 g angew. Substanz lieferten
13,53 % N.

0,2410 g angew. Substanz lieferten
13,77 % N.

Untersuchungen, welche ich über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das von L. Knorr und P. Duden[1]) dargestellte 1 Phenyl-2, 3 Dimethyl-5 Pyrazolidon (Hydroantipyrin) ausführen wollte, musste ich leider aufgeben, da es mir nicht gelungen ist, dasselbe nach den Vorschriften von L. Knorr und P. Duden oder auf eine andere Weise zu gewinnen.

Zur Darstellung desselben empfehlen die genannten Chemiker folgendes Verfahren: 1 Phenyl-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 759.

3 Methyl-5 Pyrazolidon wird mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol 12 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 110°—140° erhitzt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Methylalkohol scheidet sich dann ein erstarrendes Öl ab, welches das Hydroantipyrin ist. Dasselbe wird mit Chloroform von der Mutterlauge getrennt und nach dem Abdestillieren des Chloroforms aus heissem Wasser umkristallisiert.

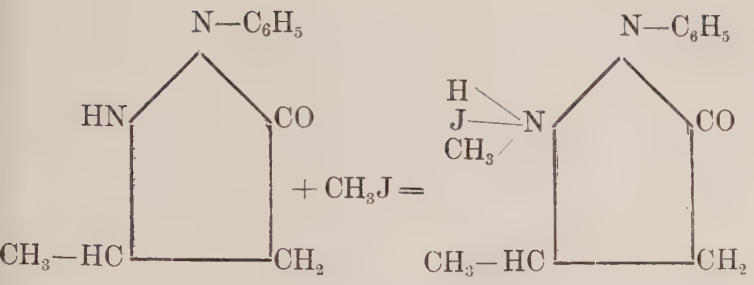
Das Hydroantipyrin bildet centimeterlange, flache weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Es besitzt basischen Charakter wie das Antipyrin.

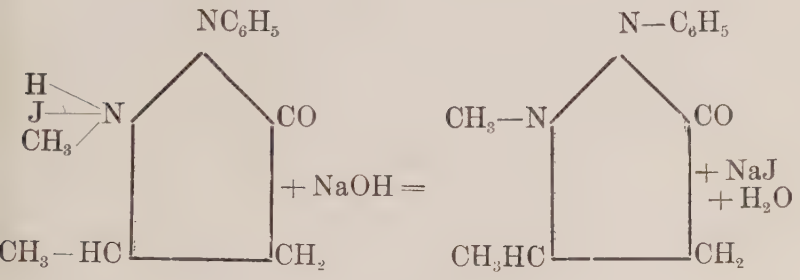
Oxydationsmitteln gegenüber ist es sehr beständig im Gegensatze zu seiner Muttersubstanz, dem Phenylmethylpyrazolidon.

Trotzdem ich diese Vorschriften genau innehielt, konnte ich das Hydroantipyrin nie erhalten. Beim Abdestillieren des Methylalkohols schied sich immer, statt des erstarrenden Hydroantipyrin, ein stark nach Carbylamin riechendes Öl aus, das sich weder in Wasser löste, noch auf irgend eine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte.

Ebenso blieben auch die Versuche durch Einwirkung von Dimethylsulfat dasselbe darzustellen ohne jeden Erfolg.

Wenn der Vorgang theoretisch auch recht einleuchtend und einfach aussieht,



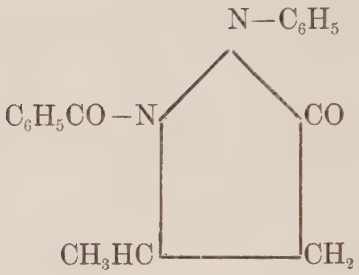


so muss ich aus meinen Versuchen doch schliessen, dass L. Knorr und P. Duden bei der Darstellung des Hydroantipyrins irgend einen wichtigen Punkt wohl unbewusst beobachteten, doch nicht erkannten und daher in ihrer Vorschrift[1]) wegliessen.

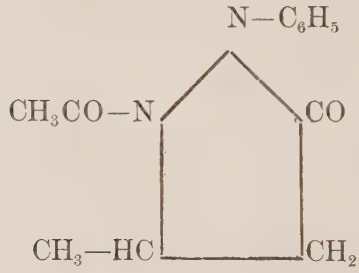
Jedenfalls ergaben die Untersuchungen, dass in dem 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom sich nur sehr schwer durch Alkylreste ersetzen lässt, während Benzoyl-, Acetyl- und Benzolsulfonreste ziemlich leicht an Stelle desselben eingeführt werden können.

---

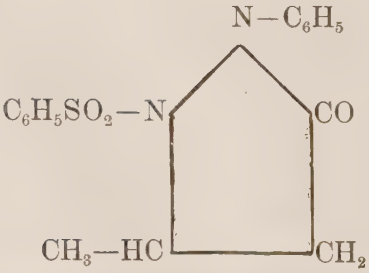
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 766.



1 Phenyl-2 Benzoyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.
Schmelzpunkt 162 °.



1 Phenyl-2 Acetyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.
Schmelzpunkt 126 °.

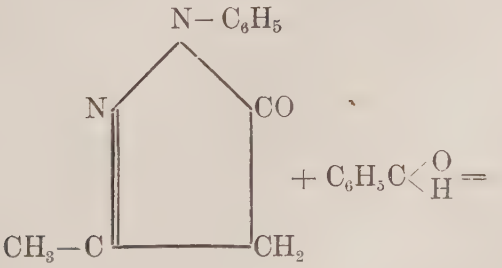


1 Phenyl-2 Benzolsulfon-3 Methyl-5 Pyrazolidon.
Schmelzpunkt 142,5 °.

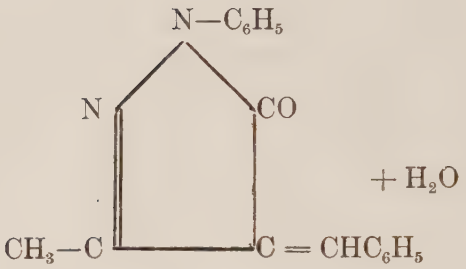
Dass die Wasserstoffatome in 4 Stellung bei dem Phenylmethylpyrazolidon im Gegensatz zu den des Phenylmethylpyrazolons nur sehr schwer in Reaktion treten, zeigte sich besonders bei der Einwirkung von Benzaldehyd oder Aceton auf dasselbe.

L. Knorr[1]) erhielt durch Erhitzen von gleichen Molekülen Phenylmethylpyrazolon und Benzaldehyd im Ölbad auf etwa 140 ° das 1 Phenyl-3 Methyl-4 Benzyliden-5 Pyrazolon. Dasselbe erscheint aus starker Essigsäure umkristallisiert in tieforangeroten Nadeln vom Schmelzpunkt 106 ° bis 107 °.

Die Reaktion, welche schon beim Vermischen der Componenten in der Kälte beginnt, geht ohne Mithilfe von condensierenden Mitteln unter Austritt der beiden Wasserstoffatome in 4 Stellung des Pyrazolons mit dem Sauerstoffatom des Benzaldehyd, als Wasser, vor sich.



[1]) Annal. d. Chem. 238. 179.



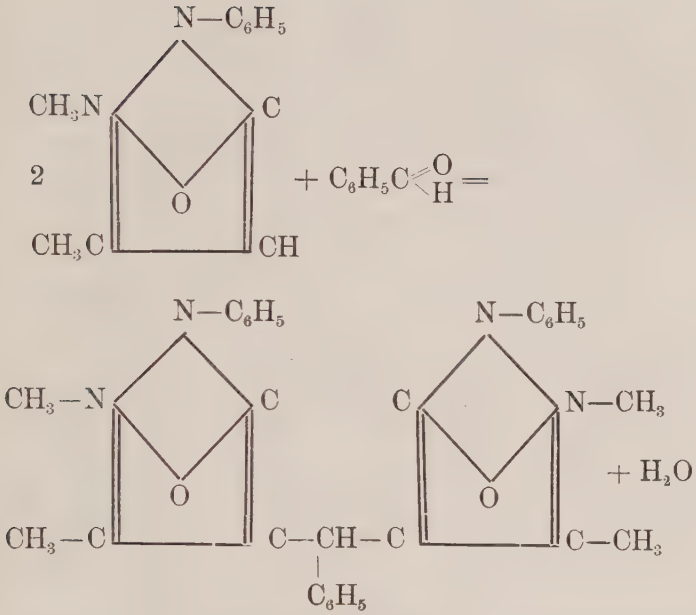
Auf das Phenylmethylpyrazolidon wirkt Benzaldehyd ohne condensierende Mittel, ja selbst mit concentrierter Salzsäure als solches, überhaupt nicht ein.

Beim Zusammenbringen derselben in essigsaurer Lösung, bei der direkten Einwirkung von Bezaldehyd auf das Pyrazolidon in der Kälte, auf dem Wasserbade, auf dem Ölbade bei verschiedenen Temperaturen, im Einschmelzrohre, ebenso unter Mithilfe von concentrierter Salzsäure als condensierendes Mittel, wurde stets wieder das Ausgangsprodukt, das Phenylmethylpyrazolidon zurückgewonnen.

Da das Pyrazolidon keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, lag die Möglichkeit nahe, dass dasselbe nicht mehr wie das Phenylmethylpyrazolon, sondern analog dem Antipyrin mit Benzaldehyd reagiert, welches nach Knorr[1]) durch Einwirkung von 2 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren das Benzylidenbisantipyrin nach folgender Gleichung bildet:

---

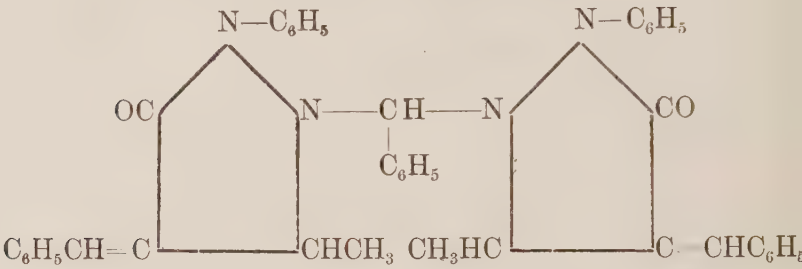
[1]) Annal. d. Chem. 238, 161.



Aus diesem Grunde führte ich die obigen Versuche nochmal unter Anwendung von 1 Mol. Benzaldehyd auf 2 Mol. Pyrazolidon aus, doch auch hierbei erhielt ich stets wieder das Pyrazolidon unverändert zurück. Nun griff ich zu einem Condensationsmittel, dem Zinkchlorid. Anfangs erhitzte ich 1 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Pyrazolidon unter Hinzufügen von Zinkchlorid im Einschmelzrohre. Ich erhielt hierbei nur sehr schlechte Ausbeuten eines braunweissen, nicht kristallisierenden Körpers.

Deshalb liess ich bei späteren Versuchen einen Überschuss von Benzaldehyd auf das Phenylmethylpyrazolidon einwirken, wobei ich eine bessere Ausbeute erhielt. Die Untersuchung dieses schwach

bräunlich gefärbten Körpers ergab, dass das Pyrazolidon weder 1 Mol. Benzaldehyd wie das Phenylmethylpyrazolon, noch $^1/_2$ Mol. wie das Antipyrin aufgenommen hatte, sondern dass 3 Mol. Benzaldehyd sich mit 2 Mol. Phenylmethylpyrazolidon verbanden, was der Formel



entspräche.

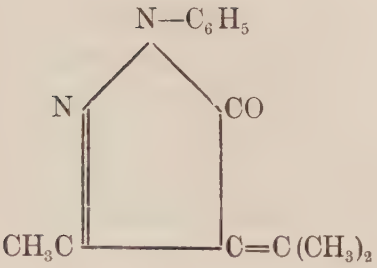
In ähnlicher Weise wie die Aldehyde vermögen die Ketone mit dem Phenylmethylpyrazolon zu reagieren. L. Knorr[1]) stellte durch die Einwirkung von Aceton auf das Phenylmethylpyrazolon zwei verschiedene Körper dar.

Beim Erhitzen von Aceton im Überschuss mit Phenylmethylpyrazolon auf dem Wasserbade bekam er einen gelben Körper, der, aus Alkohol umkristallisiert, einen Schmelzpunkt 117° zeigte.

Die Untersuchungen desselben von Knorr ergaben, dass es das Isopropylenphenylmethylpyrazolon ist, dessen Atomverkettung durch die Formel

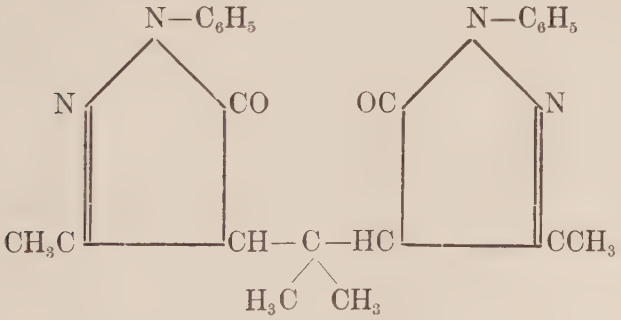
---

[1]) Ann. d. Chemie 238. 157.



wiedergegeben wird.

Unter veränderten Versuchbedingungen gewann Knorr[1]) einen farblosen Körper, der durch Condensation von 1 Mol. Aceton mit 2 Mol. des Pyrazolonderivates entstand. Er entspricht der Formel



Knorr nannte ihn Isopropylen- bis -Phenylmethylpyrazolon.

Analog den Versuchen mit Benzaldehyd brachte ich nun Pyrazolidon mit Aceton und mit Diaethylketon zusammen.

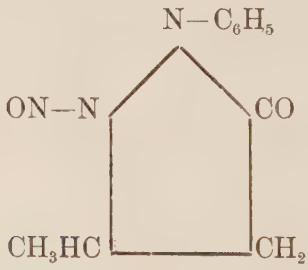
Während Benzaldehyd doch unter Mithilfe von Zinkchlorid einwirkte, versagte bei den Ketonen

[1]) Ann. d. Chem. 238. 157.

selbst dieses Condensationsmittel. Es wurde das unveränderte Pyrazolidon wiedergewonnen.

Wie schwer die Wasserstoffatome in 4-Stellung des Phenylmethylpyrazolidons zu ersetzen sind, geht schon aus diesen Versuchen sehr deutlich hervor, doch auch späterhin, bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder von Diazotoluolchloridlösung auf das Benzoylat des Phenylmethylpyrazolidons tritt die Festigkeit, mit welcher diese Wasserstoffatome an dem Kohlenstoffatom gebunden sind, hervor.

Durch die Einwirkung einer äquivalenten Menge Natriumnitrit auf die kalte salzsaure Lösung des Phenylmethylpyrazolidons gewann Knorr[1]) das 1 Phenyl-2 Nitroso-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



Dieses Nitrosamin ist jedoch sehr unbeständig. L. Knorr schreibt darüber[1]): „Das Nitrosopyrazolidon lässt sich beim vorsichtigen Umkristallisieren aus Eisessig von 40°—50° in hellgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 54°—55° gewinnen. Schon über Schwefelsäure zersetzt es sich in das 1 Phenyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 105.

3 Methyl-4 Nitro-5 Pyrazolon und einen roten Farbstoff".

Trotz wiederholter Versuche gelang es mir nie, das Nitrosamin aus Eisessig in grösserer Menge kristallisiert zu erhalten oder auch nur aus dem Zersetzungsprodukt das Nitropyrazolon zu isolieren.

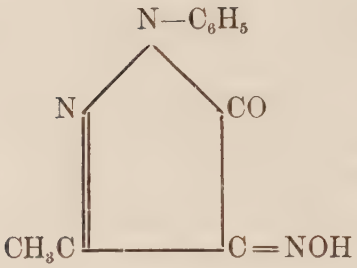
Nach dem Versetzen der salzsauren Lösung des Pyrazolidons mit der genau berechneten Menge Natriumnitrit schied sich ein gelbes, erstarrendes Öl ab. Da dasselbe in Natronlauge unlöslich ist, wurde es zur Entfernung von etwa vorhandenem 4 Isonitrosopyrazolon mit kalter Natronlauge wiederholt gewaschen.

Auf Ton abgedrückt, zeigt der Körper den Schmelzpunkt 54°. Er ist also zweifellos das von Knorr beschriebene Nitrosamin.

Löste ich dieses Nitrosamin nun in Eisessig von 40°, so schieden sich anfangs allerdings hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 54° ab. Nach einiger Zeit jedoch ging in der Lösung eine Veränderung vor sich; denn nimmt man nun einige Kristalle heraus, so findet man deren Schmelzpunkt bedeutend höher liegen.

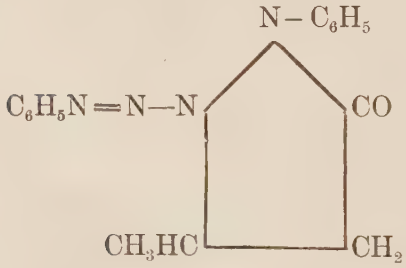
Wäscht man diese Kristalle wiederholt mit Äther, so gelangt man schliesslich zu einem Schmelzpunkt 157°, welcher mit dem Schmelzpunkt des 4 Isonitrosopyrazolons übereinstimmt.

Es wird also das 2 Nitrosopyrazolidon oxydiert und lagert sich zugleich um, sodass 4 Isonitrosopyrazolon und nicht wie Knorr angibt, 4 Nitropyrazolon entsteht.



Das Phenylmethylpyrazolidon verhält sich also wie ein secundäres Amin, dasselbe Verhalten zeigt es auch bei der Einwirkung von Diazobenzolchloridlösung etc.

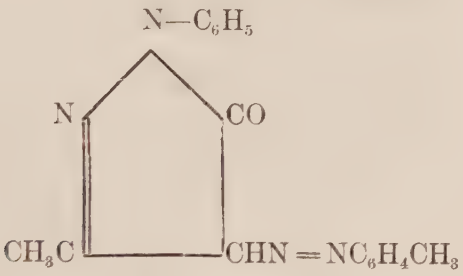
Bringt man eine solche mit dem Phenylmethylpyrazolidon zusammen, so erhält man die sehr leicht zersetzlichen, entsprechenden Diazoamidoderivate, z. B. das 1 Phenyl-2 Diazoamidobenzol-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



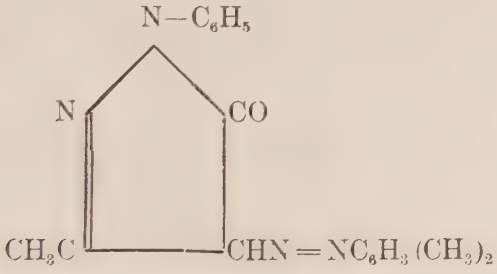
Dieselben zeigen mit steigendem Molekulargewichte eine leichtere Zersetzlichkeit, sodass nur das Diazoamidobenzolderivat isoliert werden konnte.

Unter veränderten Bedingungen bilden sich durch Zusammenbringen der Diazotoluolchlorid-

oder Diazoxylolchloridlösung mit der salzsauren Lösung des Phenylmethylpyrazolidons die 4 Azopyrazolone und zwar, wenn man bei der Darstellung der Diazochloridlösung statt der gebräuchlichen $2^1/_2$ Mol. Salzsäure genau 2 Mol. derselben verwendet.

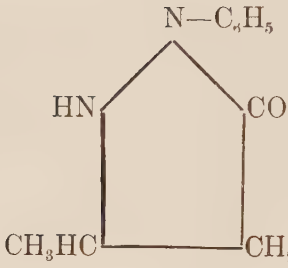


1 Phenyl-3 Methyl-4 Azotoluol-5 Pyrazolon

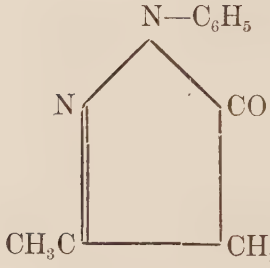


1 Phenyl-3 Methyl-4 Azoxylol-5 Pyrazolon.

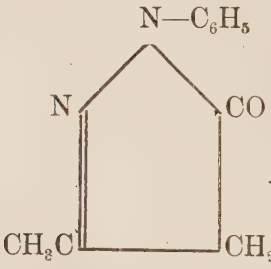
Es wirkt hierbei ein Teil der Diazochloridlösung oxydierend auf das Pyrazolidon ein, während ein anderer Teil sich mit dem nun gebildeten Pyrazolon verbindet, welcher Vorgang durch folgende Formeln veranschaulicht wird.



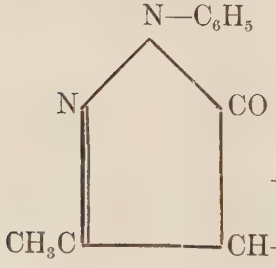
$+ C_7H_7N_2Cl =$



$+ C_7H_8 + N_2 + HCl$



$+ C_7H_7N_2Cl =$



$+ HCl$

Bei der Bildung dieser Azoderivate bemerkte ich weiterhin, dass mit steigendem Molekulargewicht die Bildung derselben leichter vor sich geht, und auch die Ausbeuten immer besser werden.

So konnte ich das Azobenzolderivat überhaupt nicht erhalten, während der Prozentsatz der Ausbeute von Azotoluol- zum Azoxylolpyrazolon hin stieg.

Anfangs hielt ich diese Azopyrazolone für Verbindungen des 1 Phenyl - 3 Methyl - 5 Pyrazolidons, da dieselben in der Literatur noch nicht bekannt und so ein Vergleich ausgeschlossen war.

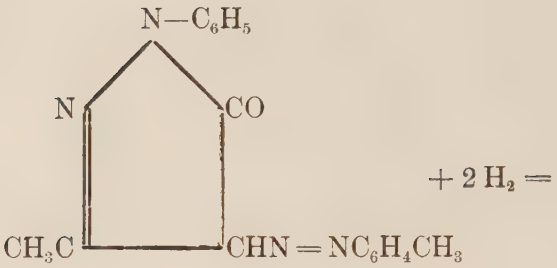
Um diese Azoderivate zu untersuchen, stellte ich die Amidoverbindung derselben dar, wobei ich schliesslich auf das von Knorr schon beobachtete 1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Amido - 5 Pyrazolon und die sich daraus so leicht bildende Rubazonsäure kam.

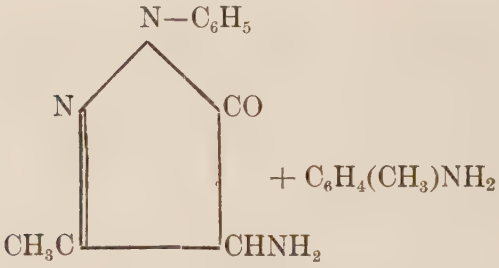
Nach Knorr[1]) entsteht das Phenylmethylamidopyrazolon bei der Reduktion des Phenylmethylnitrosopyrazolons, sowie bei der Reduktion des Azobenzolpyrazolons. Da es sich schon durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, kann es nicht isoliert werden. Es wird zu Rubazonsäure oxydiert.

Aus der Darstellung dieser Rubazonsäure durch Reduktion des Azotoluolpyrazolons, deren Vorgang folgender ist

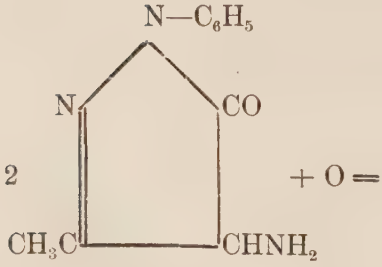
---

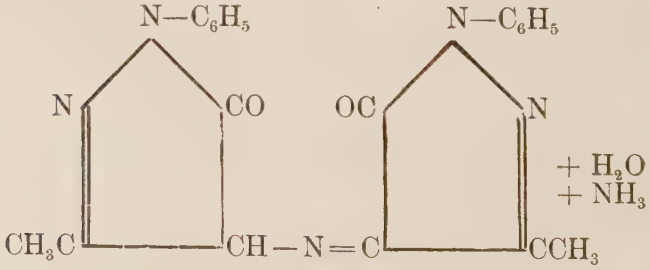
[1]) Ann. d. Chem. 238. 189.





Phenylmethylamidopyrazolon.





Rubazonsäure Schmelzpunkt 181°

erkannte ich, dass die Azoverbindung nicht ein Azopyrazolidon, sondern ein Azopyrazolonderivat ist, was sich auch später bei Vergleichen mit dem von H. Bressel im hiesigen Laboratorium durch Einwirkung von Diazotoluolchloridlösung auf das 1 Phenyl - 3 Methyl - 5 Pyrazolon dargestellte Phenylmethylazotoluolpyrazolon bestätigte.

Um in 4 Stellung des Phenylmethylpyrazolidons eine — NO oder — N = Nx Gruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes einführen zu können, ohne Gefahr zu laufen, dass das Pyrazolidon zu Pyrazolon oxydiert wird, stellte ich mir das von Knorr[1]) nach der Methode Schotten - Baumann zuerst erhaltene 1 Phenyl - 2 Benzoyl - 3 Methyl - 5 Pyrazolidon dar.

Zu diesem Zwecke versetze ich die Base mit Benzoylchlorid und schüttelte kräftig mit Natronlauge im Überschuss durch. Es schied sich ein gelbes erstarrendes Öl ab.

Dasselbe ergab beim Lösen in Weingeist schöne, weisse, rautenförmige Blättchen vom Schmelzpunkt 162°.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerlöslich in Äther.

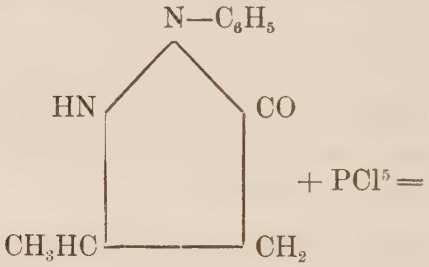
Auf dieses Pyrazolidon liess ich sowohl salpetrige Säure, wie auch Diazotoluolchloridlösung einwirken. Hierbei blieb dasselbe jedoch ganz unverändert, was wiederum ein Beweis für die

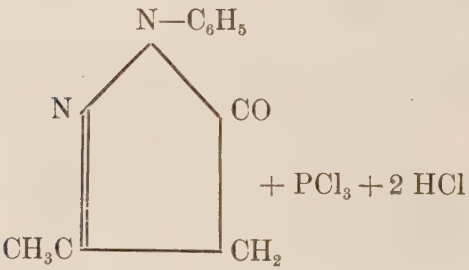
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26. 105.

Festigkeit ist, mit welcher bei dem Phenylmethylpyrazolidon die beiden Wasserstoffatome in 4 Stellung gebunden sind.

Sehr interessant ist auch das Verhalten von Phosphorpentachlorid dem Phenylmethylpyrazolidon gegenüber.

Während Knorr[1]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon einen Körper, bei welchem der Sauerstoff des Pyrazolons nicht angegriffen wurde, das 1 Phenyl-3 Methyl-4 Dichlor-5 Pyrazolon erhielt, wirkte bei dem Pyrazolidon das Phosphorpentachlorid in zweierlei Weise ein:

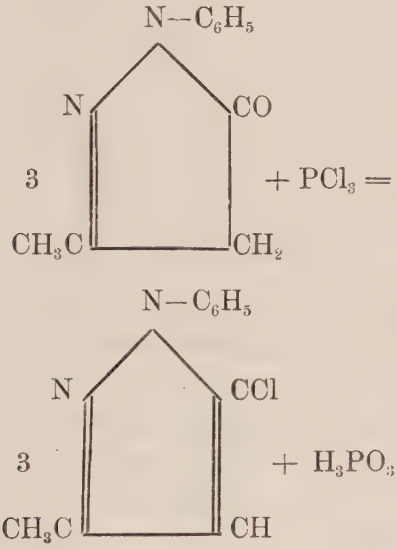




[1]) Ann. d. Chem. 238. 178.

d. h. das Phosphorpentachlorid führt zuerst das Pyrazolidon in Pyrazolon über, wobei es selbst zu Phosphortrichlorid reduciert wird.

Dieses Phosphortrichlorid nun verhält sich dem entstandenen Pyrazolon gegenüber ähnlich wie Phosphoroxychlorid, indem es in 5 Stellung Chlor einführt.

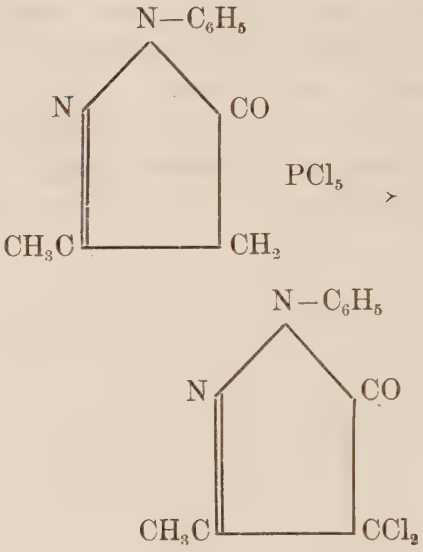


Man erhält somit das von A. Michaelis[1]) und H. Röhmer zuerst dargestellte Chlorpyrazol.

Noch vorhandenes Phosphorpentachlorid wirkt aber nun auch auf das Pyrazolon ein, indem es die beiden Wasserstoffatome in 4 Stellung durch Chlor ersetzt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31. 2908.



Es bildet sich also neben dem 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol, das 1-Phenyl-3 Methyl-4 Dichlor-5 Pyrazolon.

Um das Phenylmethylchlorpyrazol bestimmt als solches zu erkennen, stellte ich von demselben nach A. Michaelis und Pasternack[1]) das Jodmethylat des Phenylmethylpyrazol und aus diesem wieder das Antipyrin[2]) und nach A. Michaelis und H. Bindewald[3]) das Thiopyrin dar.

Man hat somit hierin einen Weg aus dem Phenylmethylpyrazolidon über das Jodmethylat des 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol eine ganze Reihe der Pyrazolderivate darzustellen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2408.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2406.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2873.

Zum Schlusse möchte ich nur noch einiges über die Salze des Pyrazolidons erwähnen.

Diese besitzen im allgemeinen die Eigenschaft sehr schwer zu kristallisieren. Das salzsaure Salz des Phenylmethylpyrazolidons löst sich leicht in Wasser, aus welcher Lösung man die freie Base mit Äther ausziehen kann.

Platinchlorid und Goldchlorid werden von der salzsauren Lösung der Base zu Metall reduciert, sodass ihre Doppelsalze nicht darstellbar sind.

Versetzt man eine essigsaure Lösung des Phenylmethylpyrazolidons mit einer Kaliumbichromatlösung, so erhält man einen schmutziggrünen Niederschlag. Derselbe wird in absolutem Alkohol gelöst nnd mit wasserfreiem Äther versetzt. Es fällt ein grünes Öl aus. Nach dem mechanischen Trennen desselben von der Mutterlauge löste ich es in absolutem Alkohol auf, woraus es sich in schönen grünen Blättchen vom Zersetzungspunkte 286° ausschied.

Diese Verbindung ist jedoch nicht ein chromsaures Salz, sondern eine Chromoxydverbindung, da sie nicht wie die chromsauren Salze rot oder gelb, sondern grün gefärbt ist.

Sie ist löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther.

Auch hier wirkt also das Pyrazolidon auf die Chromsäure reducierend ein.

Sehr ähnlich dem 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon[1]) verhält sich die 1 Phenyl-3 Methyl-

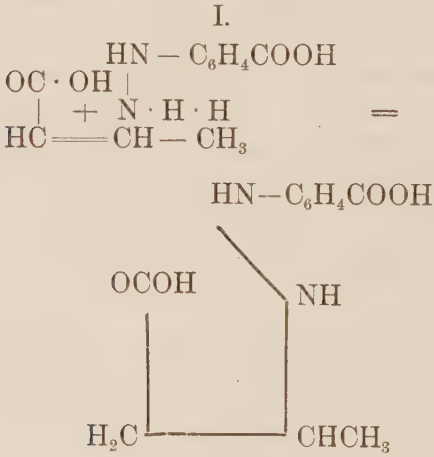
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25. 759.

5 Pyrazolidon - Bz - m - carbonsäure (1 m Carboxyl-phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon), welche ich durch Condensation molekularer Mengen m - Hydrazin-benzoesäure und Crotonsäure (Schmelzpunkt 71°) erhielt.

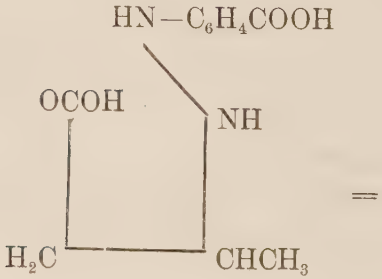
Einzelne Phasen der Reaktion liessen sich hierbei nicht unterscheiden, doch wird auch hier analog der Bildung des Phenylmethylpyrazolons zuerst die Aethylengruppe und dann erst das Carboxyl mit dem Hydrazin in Bindung treten.

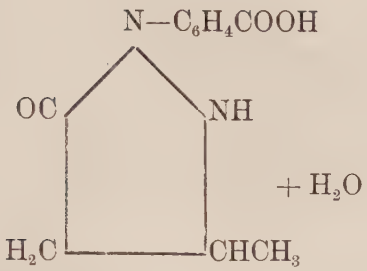
Der Vorgang ist also folgender:

I.



II.





Das Carboxylphenylmethylpyrazolidon besitzt sowohl basischen wie sauren Charakter, indem es sich sowohl in verdünnten Säuren, wie Basen löst. Es ist löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol, Ligroin und Petroläther.

Ebenso wie das Phenylmethylpyrazolidon wird auch das Carboxylphenylmethylpyrazolidon sehr leicht oxydiert.

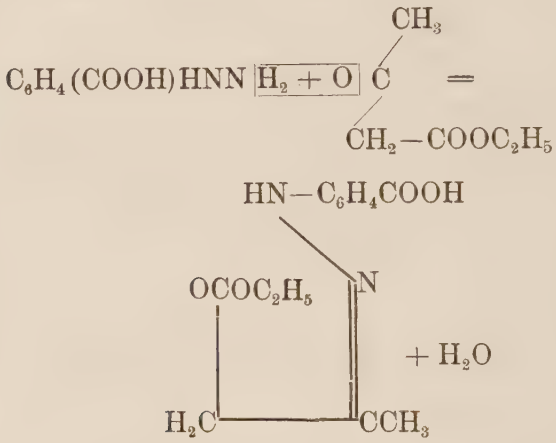
Verwendet man Oxydationsmittel, die auf das sich bildende Carboxylphenylmethylpyrazolon weiter einwirken können, so erhält man sofort die entsprechenden Derivate des Carboxylphenylmethylpyrazolons.

Zur Identificierung der Carboxylphenylmethylpyrazolonderivate stellte ich dieselben auch auf direktem Wege aus dem m-Carboxylphenylmethylpyrazolon dar. Das Carboxylphenylmethylpyrazolon erhielt ich analog der von L. Knorr[1]) beschriebenen Darstellung des 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolons, indem ich molekulare Mengen m-Hydrazinbenzoe-

[1]) Ann. d. Chem. 238. 147.

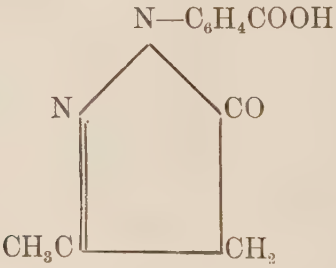
säure und Acetessigester längere Zeit auf dem Ölbade auf 110° erhitzte.

Die Condensationsprodukte vereinigen sich schon nach kurzer Zeit unter Wasseraustritt zu einem öligen Reaktionsprodukt, dem wohl die Formel eines Hydrazones



zukommen muss.

Dieses Produkt nun lässt sich durch längeres Erwärmen auf dem Ölbade bei einer Temperatur von 110° weiter condensieren, indem es ein Mol. Alkohol abspaltet und in einen Körper von der Formel



übergeht.

Diese Condensationen gelingen jedoch nur, wenn man mit ganz reinen Ausgangsmaterialien, welche vollständig trocken sind, arbeitet.

Die Hydrazinbenzoesäure stellt man sich hierzu am besten aus dem käuflichen Hydrazinbenzoesäure-Chlorhydrat dar.

Zu diesem Zwecke löste ich das Chlorhydrat in wenig starker Natronlauge und versetzte mit Eisessig. Zur vollständigen Fällung wurde die Lösung noch einige Zeit stehen gelassen, dann erst die Hydrazinbenzoesäure abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und wenig Wasser gewaschen und die nun reine m-Hydrazinbenzoesäure im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet.

Während sich die Reaktionsfähigkeit des Carboxylphenylmethylpyrazolidons dem Phenylmethylpyrazolidon gegenüber durch die Anhäufung der negativen Gruppen noch um vieles vermindert, zeigt das m-Carboxylphenylmethylpyrazolon nur in seinem Verhalten den Alkylgruppen gegenüber eine Abweichung von dem Phenylmethylpyrazolon.

Ebenso wie bei dem 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon konnte ich auch bei dem 1 m-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon keine Methylgruppe einführen.

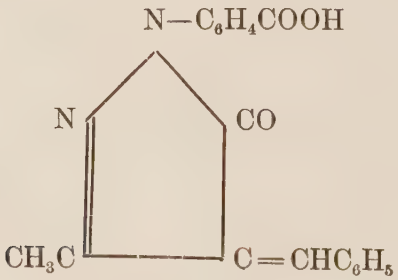
Versuche auf dem Wasserbade, im Einschmelzrohre bei Temperaturen von 100°—160° blieben ohne Erfolg. Entweder konnte ich das Ausgangsmaterial wieder isolieren oder ich konnte nur noch Zersetzungsprodukte vorfinden.

Auch das Carboxylphenylmethylpyrazolon zeigt das gleiche Verhalten dem Jodmethyl gegenüber. Ebenso ergaben Versuche mit Dimethylsulfat, dass dasselbe nicht methylierend, sondern nur esterbildend einwirkt.

Auch mit Benzaldehyd konnte ich kein Derivat des Carboxylphenylmethylpyrazolidons erhalten. Selbst beim Erhitzen mit Chlorzink im Einschmelzrohre konnte ich immer nur mein Ausgangsmaterial wiedergewinnen.

Ganz anders verhält sich das Carboxylphenylmethylpyrazolon dem Benzaldehyd gegenüber.

Es bildet ebenso wie das Phenylmethylpyrazolon[1]) beim Erhitzen auf dem Ölbade auf 150° eine schön kristallisierende Verbindung, deren Analyse der Formel



entspricht.

Versuche mit Phosphoroxychlorid blieben auch bei dem Carboxylphenylmethylpyrazolidon ohne Erfolg, da sich hierbei nur chlorfreie Zersetzungsprodukte vorfanden.

---

[1]) Ann. d. Chem. 239. 179.

Lässt man hingegen auf das m-Carboxylphenylmethylpyrazolon Phosphoroxychlorid einwirken, so erhält man die 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol-Bz-m-Carbonsäure, was der Darstellung des 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazols nach A. Michaelis[1]) und H. Röhmer entspricht.

Man sieht also auch hieraus wieder, wie fest und wenig reaktionsfähig bei den Pyrazolidonen das Sauerstoffatom in 5 Stellung und die Wasserstoffatome in 4 Stellung durch den Eintritt der beiden Wasserstoffatome in 2 und 3 Stellung des Pyrazolons geworden sind.

Erhitzt man das Carboxylphenylmethylpyrazolidon mit Phosphorpentachlorid im Überschuss 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 200°, so erhält man hierbei die 1 Phenyl-3 Methyl-4 Dichlor-5 Pyrazolon-Bz-m-Carbonsäure. Zur Identificierung derselben wurde der gleiche Körper durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-m-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon dargestellt.

Ganz analog dem Phenylmethylpyrazolidon verhält sich auch das m-Carboxylphenylmethylpyrazolidon salpetriger Säure gegenüber.

Durch Versetzen der berechneten Menge Pyrazolidon in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit bildet sich die 1 Phenyl-3 Methyl-4 Isonitroso-5 Pyrazolon-Bz-m-Carbonsäure. Es bildet

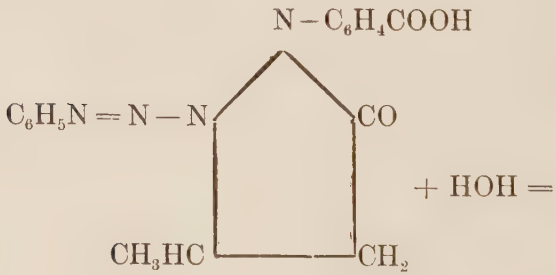
---

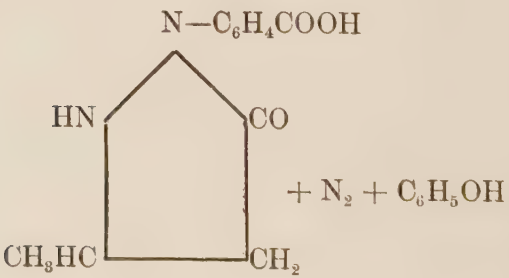
[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 31. 2907.

sich hierbei ebenso wie beim Phenylmethylpyrazolidon erst das Nitrosamin, welches jedoch wegen seiner grossen Umlagerungsfähigkeit nicht isoliert werden konnte.

Sehr interessant ist auch hier die Einwirkung von Diazobenzol-Diazotoluol- und Diazoxylolchloridlösung auf das Carboxylphenylmethylpyrazolidon. Sie wirken hierauf ebenso wie auf das Phenylmethylpyrazolidon ein.

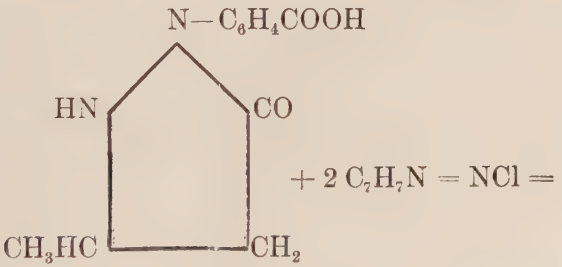
Versetzt man eine Diazobenzolchloridlösung mit der berechneten, in wenig Salzsäure gelösten Menge Pyrazolidon, so erhält man die sehr leicht zersetzliche Diazoamidoverbindung, welche sich durch ihre Spaltung in Phenol und das Pyrazolidon als solche zu erkennen gibt.

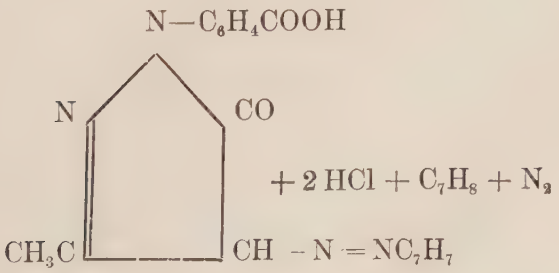




In gleicher Weise wirken auch Diazotoluol- oder Diazoxylolchloridlösungen ein, wenn dieselben nach den gebräuchlichen Vorschriften mit $2^1/_2$ Mol. Salzsäure erhalten sind.

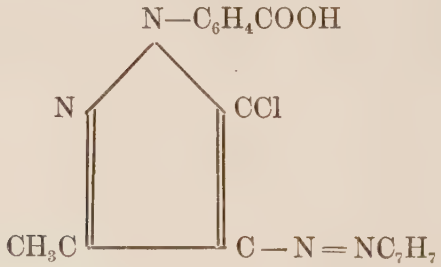
Stellt man sich jedoch die Diazoniumsalzlösungen her, indem man nur 2 Mol. Salzsäure anwendet, so bilden sich beim Zusammengeben derselben mit dem Pyrazolidon Azoderivate des Pyrazolons, indem ein Teil der Diazochloridlösung oxydierenden Einfluss auf das Pyrazolidon hat, während der andere Teil sich mit dem nun gebildeten Pyrazolon zu einer Azoverbindung vereinigt. Durch direkte Darstellung der Azoverbindungen aus dem Pyrazolon fand ich letzteres bestätigt.





Hier möchte ich nun noch einen Körper erwähnen, den ich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das 1 m-Carboxyl-3 Methyl-4 p-Azotoluol-5 Pyrazolon erhielt.

Erhitzt man das Azotoluolpyrazolon mit einem grossen Überschuss von Phosphoroxychlorid 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 120°, so erhält man einen gelben, aus Eisessig in schönen, feinen Nadeln kristallisierenden, chlorhaltigen Körper. Man könnte nun annehmen, man habe es mit dem 1 m-Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Azotoluol-5 Chlorpyrazol zu tun, besonders, da die Analysen genau auf die Formel



stimmen.

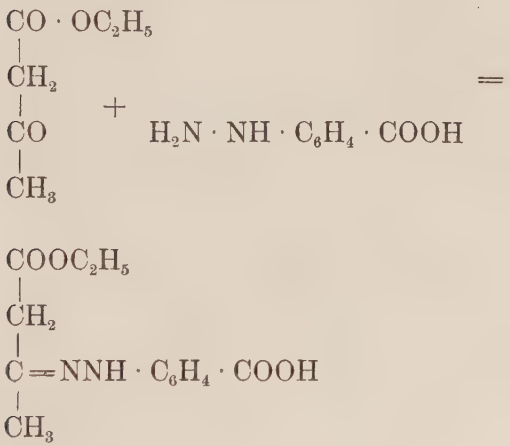
Da der Körper jedoch in Natronlauge und Kalilauge unlöslich ist, und sich nur in Ammoniak löst, muss mit der Carboxylgruppe irgend welche Veränderung vorgegangen sein und kann der Körper nicht als Carboxylphenylpyrazol aufgefasst werden.

Zuletzt habe ich noch die Condensation der p-Hydrazinbenzoesäure mit Acetessigäther näher untersucht.

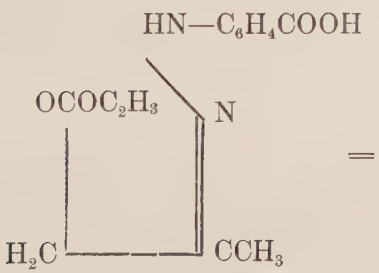
Diese geht noch leichter wie in der meta-Reihe vor sich und zerfällt in zwei Phasen. Es bildet sich erst das Hydrazon, welches isoliert werden kann, und dann das 1-p Carboxylphenylmethyl-pyrazolon.

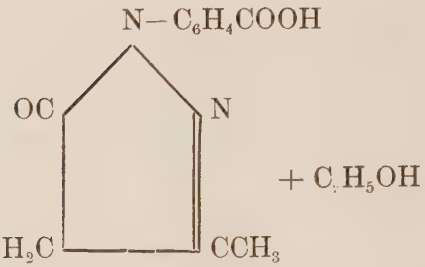
Die Condensation wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

I.



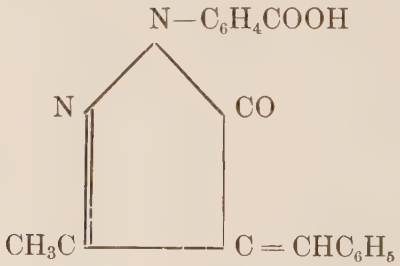
II.



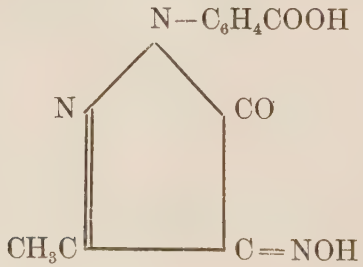


Das p-Carboxylphenylmethylpyrazolon bildet ganz ähnliche Derivate wie das m-Carboxylphenylmethylpyrazolon und wie das gewöhnliche Phenylmethylpyrazolon.

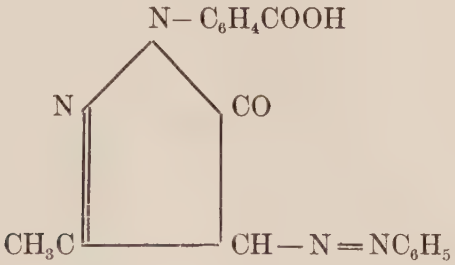
Mit Benzaldehyd verbindet es sich zu 1-p-Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Benzyliden-5 Pyrazolon, einer roten Verbindung von der Formel:



Mit salpetriger Säure bildet es eine gelbe Isonitrosoverbindung:



Lässt man auf das p-Carboxylphenylmethylpyrazolon eine Diazobenzolchloridlösung in molekularer Menge einwirken, so erhält man das entsprechende Azoderivat

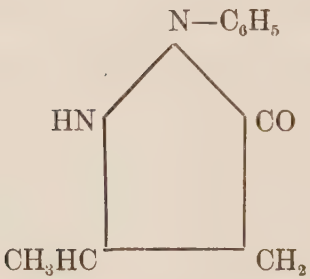


Dass wir es hier zweifellos mit dem 1 p-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon zu tun haben, geht besonders daraus hervor, dass man durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Pyrazolon ein Chlorpyrazol erhält, welches identisch ist mit dem von A. Michaelis[1]) und Th. Sudendorf aus dem p-Tolylmethylchlorpyrazol dargestellten 1 p-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 2618.

Experimenteller Teil.

I.

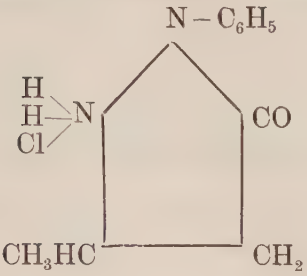


Das nötige 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon wurde erhalten, indem man 100 g Crotonsäure mit 120 g Phenylhydrazin, solange eine Reaktion sich bemerkbar machte, auf dem Ölbade bei 125° erhitzte. Hierauf steigerte man die Temperatur noch kurze Zeit auf 160°. Das Ende der Reaktion macht sich dadurch bemerkbar, dass ein Pröbchen der Masse beim Reiben mit dem Glasstabe leicht und vollständig erstarrt.

Es wurde aus heissem Alkohol umkristallisiert, woraus es in schönen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 84° erschien.

Salzsaures Salz.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich das Pyrazolidon in einer entsprechenden Menge absoluten Alkohol auf und leitete trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein.

Die Lösung wurde im Vakuum langsam verdunstet, wobei sich nach langem Stehen in reichlicher Menge weisse Nadeln abschieden. Ich saugte am Büchnertrichterab und wusch mit wenig absolutem Alkohol nach.

Im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigt das salzsaure Salz einen Schmelzpunkt von 149°.

An der Luft zerfallen die Kristalle und sind in Wasser leicht löslich. Äther entzieht dieser Lösung das freie Pyrazolidon.

Dasselbe Salz wurde auch bei der Zugabe von Benzoylchlorid zu der wasserfreien ätherischen Lösung des Phenylmethylpyrazolidons erhalten.

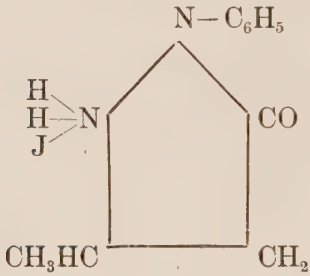
Die salzsaure Lösung des Phenylmethylpyrazolidons reduciert Goldchloridlösung schon in der Kälte.

Die Analyse, nach Carius ausgeführt, ergab von 0,3087 g angew. Subst. 0,2069 Ag. Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,61 %	Cl = 16,57 %.

Jodwasserstoffs.-Salz.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



Das jodwasserstoffsaure Salz des Pyrazolidons ist in Wasser sehr leicht löslich, weshalb es nicht nach der gewöhnlichen Methode durch Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Jodkaliumlösung erhalten werden konnte. Zu seiner Darstellung löste ich die Base in wasserfreiem Äther und versetzte diese Lösung mit concentrierter Jodwasserstoffsäure, worauf sich ein rotes Öl abschied.

Man lässt die Lösung längere Zeit in einem verschlossenen Gefässe stehen, wobei sich das Öl allmählich zu gelben halbfesten Nadeln umbildet. Nun giesst man den Äther ab und bringt die Kristalle auf Tonplatten, bis sie fest geworden sind.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther erschien das jodwassersaure Salz in schönen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 151 °.

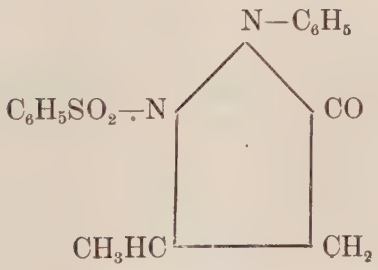
Die Kristalle werden an der Luft rasch gelb. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Die Analyse, nach Carius ausgeführt, ergab von

0,1658 g angew. Subst. 0,1282 Ag J

Berechnet:	Gefunden:
J = 41,74 %	J = 41,78 %.

1 Phenyl-2 Benzolsulfon-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



Diese schön kristallisierende Verbindung wurde durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf das Phenylmethylpyrazolidon erhalten (Methode: Schotten-Baumann).

1 Mol. der Base wurde mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Versetzen mit verdünnter Natronlauge schied sich beim Schütteln ein erstarrendes Öl ab.

Die Masse wurde auf der Nutsche abgesaugt und, um das Pyrazolidon rein zu erhalten, aus Alkohol kristallisiert.

Es bildet schöne, schwach rötlich gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 142,5°, Ausbeute 70%.

Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther.

Schwefelbestimmung:

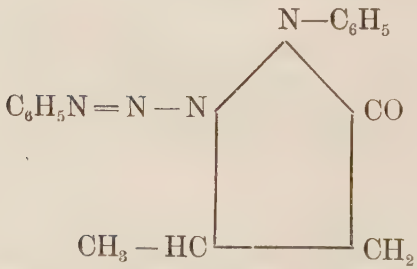
Die Substanz wurde 12 Stunden lang auf ca. 250° mit rauchender Salpetersäure erhitzt.

0,2467 g Subst. lieferten 0,1821 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 10,11%	S = 10,12%.

Über die Einwirkung einiger Diazosalzlösungen auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.

1 Phenyl-2 Diazoamidobenzol-3 Methyl-5 Pyrazolidon.



Zur Darstellung dieser sehr explosiven Verbindung stellte ich mir zuerst eine Diazobenzolchloridlösung dar.

1 Mol. Anilin wurde in $2^1/_2$ Mol. Salzsäure und ziemlich viel Wasser gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wurde unter Umrühren allmählich mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, welches in wenig Wasser gelöst war.

In diese nun fertige Diazobenzolchloridlösung wurde unter Beibehaltung einer Temperatur von unter 5° langsam eine Lösung von 1 Mol. Pyrazolidon in möglichst wenig — höchstens 1 Mol. — Salzsäure gegeben. Es schied sich sofort ein gelber Niederschlag ab. Zur vollständigen Fällung desselben wurde solange Natriumacetat hinzugegeben, bis keine Ausscheidung mehr erfolgte.

Der Niederschlag wurde rasch abgesaugt und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem vorsichtigen Abdrücken auf Tonplatten und Trocknen über Schwefelsäure (nicht im Vacuum!) zeigte dieser Körper einen Zersetzungspunkt von 59,5°.

Er zersetzt sich auch schon bei längerem Stehen durch Schlag und Reibung.

Löslich in Benzol, Ligroin, Äther und Alkohol, kristallisiert jedoch aus keinem seiner Lösungsmittel.

Beim Lösen in Alkohol zersetzt sich das Diazoamidobenzolpyrazolidon unter starker Stickstoffentwicklung und unter gleichzeitigem Auftreten von Phenolgeruch.

Indem ich das Zersetzungsprodukt in Ligroin löste, konnte ich nach dem Kochen mit Tierkohle das Phenylmethylpyrazolidon wieder isolieren.

Stickstoffbestimmung:

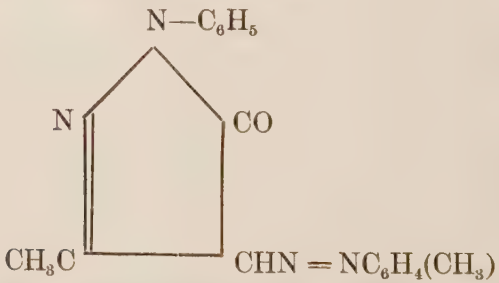
0,1947 g Substanz ergaben bei 24° und 776,65 mm Druck 32,75 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 20,04 %	N = 19,60 %.

Versuche das 1 Phenyl-2 p-Diazoamidotoluol-3 Methyl-5 Pyrazolidon und das 1 Phenyl-2 (1, 3, 4) Diazoamidoxylol-3 Methyl-5 Pyrazolidon darzustellen, ergaben, dass diese beiden Körper noch viel leichter zersetzlich sind, wie die Diazoamidobenzolverbindung, weshalb ich sie auch nur als gelbe Niederschläge in ihren Lösungen erhalten konnte.

Die Bildung der Azopyrazolonderivate aus dem 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon habe ich schon im theoretischen Teile dieser Arbeit besprochen und und möchte ich hier nur noch einige Eigenschaften derselben kurz erwähnen.

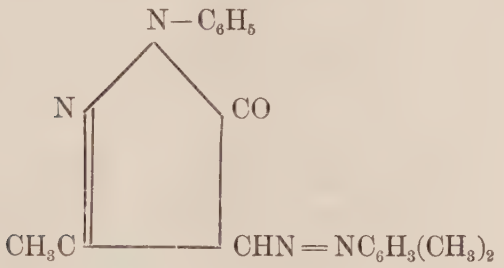
Das p-Azotoluolpyrazolon



kristallisiert aus Eisessig in schönen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 142°.

Es ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig.

Das (1, 3, 4) Azoxylolpyrazolon.



erscheint aus Eisessig in glänzenden, roten Nadeln vom Schmelzpunkt 166°.

0,2542 g angew. Substanz ergaben bei 14° und 774,4 mm Druck 38,3 ccm N.

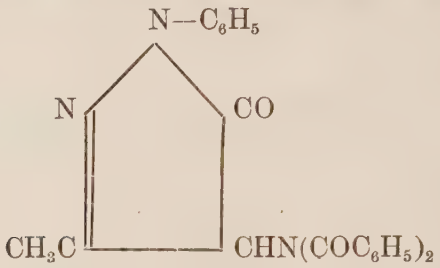
Berechnet:	Gefunden:
N = 18,33 %	N = 18,16 %.

Diese Azopyrazolone hielt ich anfangs für Azopyrazolidone, weshalb ich sie der Reduktion unterwarf. Hierbei gelangte ich jedoch nicht zu einem Amidopyrazolidon, sondern zu dem von L. Knorr[1]) schon beobachteten Amidopyrazolon und der so charakteristischen Rubazonsäure.

Um das nun noch vorhandene Azopyrazolonmaterial zu verwerten, stellte ich das

[1]) Ann. d. Chem. 238. 189.

1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Amido - di - benzoyl - 5 Pyrazolon



dar.

Durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das 1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Amido - 5 Pyrazolon wird diese Verbindung erhalten. Man verfährt am besten nach der Schotten-Baumannschen Methode.

Zu diesem Zwecke reducierte ich das Phenylmethylazotoluolpyrazolon mit Zinn und alkoholischer Salzsäure, destillierte den Alkohol im Vacuum ab und löste den Rückstand in Wasser und Salzsäure. Aus dieser Lösung wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Schwefelzinn ausgefällt. Das Wasser und die überschüssige Salzsäure wurden nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinn, im Vacuum abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge neutralisiert und das gebildete Toluidin durch Übertreiben mit Wasserdampf entfernt.

So erhielt ich eine alkalische Lösung von Phenylmethylamidopyrazolon. Setzt man hierzu nun Benzoylchlorid und einen Überschuss von Natronlauge, so macht sich bald eine Reaktion durch Erwärmen bemerkbar.

Es scheidet sich ein gelbes Öl aus, das bald

erstarrt. Dasselbe wurde auf der Nutsche abgesaugt und in viel Äther gelöst.

Beim Verdunsten desselben erschien das 1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Amido - di - benzoyl - 5 Pyrazolon in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°.

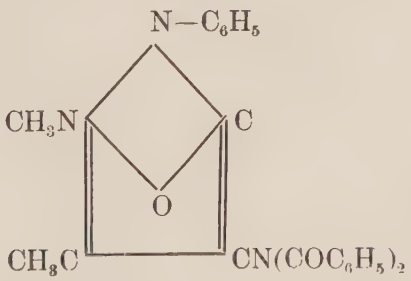
Es ist löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther. Ausbeute 45 %.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2195 g angew. Substanz gaben 0,1034 H_2O und 0,5807 g CO_2.

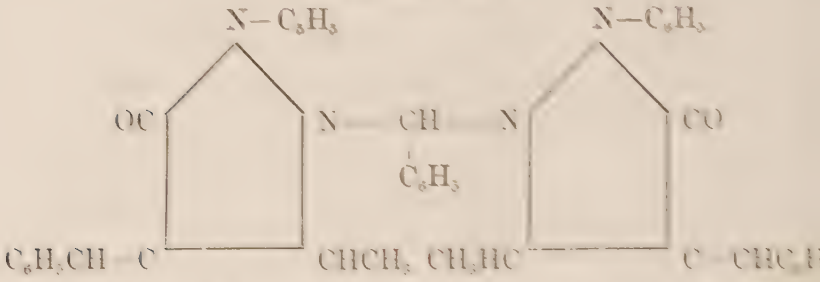
Berechnet:	Gefunden:
C = 72,49 %	C = 72,15 %
H = 4,83 %	H = 5,28 %.

Das 1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Amido - di - benzoyl - 5 Pyrazolon entspricht also dem von L. Knorr[1]) dargestellten 1 Phenyl - 2, 3 Dimethyl - 4 Amido - di - benzoyl - 5 Pyrazolon.



[1]) Ann. d. Chem. 293, 58.

2 Benzyliden-Di-1 Phenyl-3 Methyl-4 Benzyliden 5 Pyrazolidon.



Diese Verbindung wurde bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon, unter Hinzufügen von Zinkchlorid als wasserentziehendes Mittel, erhalten.

2 Mol. Phenylmethylpyrazolidon wurden mit einem Überschuss von Benzaldehyd und wenig Zinkchlorid 12 Stunden lang im Einschmelzrohre auf 140°—150° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre goss ich das Ganze in Wasser, um noch vorhandenes Chlorzink zu lösen, und zog das eigentliche Reaktionsprodukt mit Chloroform aus. Durch Zusatz von Ligroin zu dieser Chloroformlösung erhält man einen braunen, voluminösen Niederschlag, welcher jedoch noch Zinkdoppelsalze enthält. Um dieselben zu zerstören, löste ich den trocknen Niederschlag in Eisessig, leitete Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung ein und verdünnte dann die Lösung mit Wasser, worauf das Zink als Schwefelzink ausfiel.

Hierbei scheidet sich zum Teil auch schon das Benzyliden-bis-Phenylmethylbenzylidenpyrazolidon ab.

Um das Schwefelzink ungehindert abfiltrieren zu können, schüttelte ich das Ganze erst mit Chloroform durch und saugte das Schwefelzink erst dann ab.

Nun wurde die Chloroformlösung des Filtrates von der wässerigen Lösung getrennt und das Benzyliden-Di-Phenylmethylbenzylidenpyrazolidon mit Ligroin ausgefällt. Durch wiederholtes Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Ligroin oder Petroläther wurde es gereinigt.

Man erhält es so als schwach bräunlich gefärbtes amorphes Pulver vom Schmelzp. 200°. Zersetzungsp. 223°.

Es ist ein indifferenter Körper, leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin, Petroläther, Säuren und Alkali. Es kristallisiert aus keinem seiner Lösungsmittel.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,2213 g angew. Substanz ergaben 0,1252 g Wasser und 0,6452 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,80 %	C = 79,50 %
H = 5,90 %	H = 6,28 %.

Stickstoffbestimmung:

0,2356 g angew. Substanz ergaben bei 14° und 776,6 mm Druck 17,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,11 %	N = 8,90 %.

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.

Erhitzt man 2 Mol. Phosphorpentachlorid mit 1 Mol. Phenylmethylpyrazolidon 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 180°, so erhält man ein braunes, öliges Reaktionsprodukt. Beim Öffnen der Röhre wurde sehr starker Druck und das Entweichen von Salzsäuregasen wahrgenommen.

Das Reaktionsprodukt wurde in viel Wasser gegeben, mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein braunes Öl zurück.

Um dasselbe von noch unverändertem Pyrazolidon zu befreien, wurde das Öl mit heisser Essigsäure gut geschüttelt und sodann mit Wasser verdünnt. Nachdem es sich abgesetzt hatte, wurde es im Scheidetrichter direkt von der essigsauren Lösung getrennt, mit Natronlauge gewaschen und mit Äther ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und, nach dem Abfiltrieren des Chlorcalciums, der Äther abdestilliert. Hierbei blieb ein braunes Öl zurück.

Dasselbe wurde sodann destilliert. Die Fraktion zwischen 272°—280° wurde gesondert aufgefangen. Die Analyse desselben ergab, dass es das von A. Michaelis dargestellte 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol ist. Weiter wurde es durch das von A. Michaelis und Pasternack[1]) zuerst

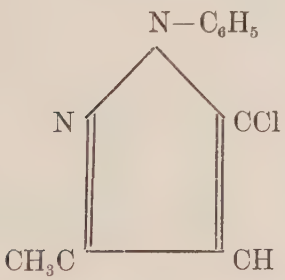
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2408.

dargestellte Jodmethylat des 1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazols vom Schmelzpunkt 127°, welches ich ebenfalls darstellte, als solches erkannt. Auch wurde es durch Darstellung des Antipyrins nach A. Michaelis und Pasternack[1]) und des Thiopyrins nach A. Michaelis und Bindewald[2]) identificiert.

Die Analyse, nach Carius ausgeführt, ergab von 0,2507 g angew. Subst. 0,1780 g Ag Cl, von 0,4956 g angew. Subst. 0,3549 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,43 %	Cl = 17,72 %

Ausbeute 40 %.



Der im Kolben bleibende Rückstand erstarrte nach einiger Zeit. Er wurde in Alkohol gelöst und mit Tierkohle ausgekocht. Beim Verdunsten des Alkohols schieden sich schöne weisse Nadeln ab. Dieselben wurden auf der Nutsche abgesaugt, mit Äther gewaschen und auf Tonplatten über Schwefelsäure getrocknet.

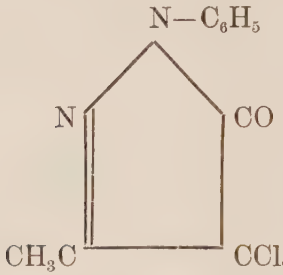
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32. 2398.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 2873.

Ihr Schmelzpunkt 61° kennzeichnete sie als das schon bekannte Phenylmetyldichlorpyrazolon

Ausbeute: 38%.



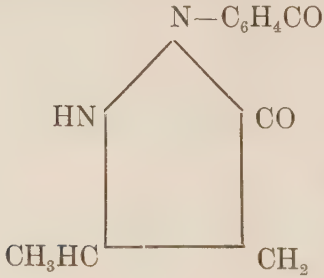
Es wirkt also hierbei das PCl_5 erst wasserstoffentziehend auf das Pyrazolidon ein, während es selbst zu PCl_3 reduciert wird.

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2.$$

Das nun gebildete Pyrazolon tritt aber sowohl mit dem PCl_5, wie mit noch vorhandenem PCl_5 in Reaktion, wobei es durch das PCl_3, ebenso wie durch $POCl_3$ in Chlorpyrazol übergeführt wird, während das PCl_5 auf die beiden Wasserstoffatome in 4 Stellung chlorierend einwirkt.

II.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure, (1 m Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon).



Diesen Körper erhält man durch Kondensation von gleichen Mol. Crotonsäure (Schmelzpunkt 71°) mit m-Hydrazinbenzoesäure bei 140°.

Am besten verfährt man hierbei folgendermassen: 15,2 g Hydrazinbenzoesäure werden mit 8,6 g Crotonsäure innig gemischt und längere Zeit auf dem Ölbade auf 140° erhitzt. Es macht sich eine heftige Reaktion bemerkbar. Nach ungefähr 2 Stunden ist die Condensation beendet, was sich dadurch anzeigt, dass der ganze Kolbeninhalt plötzlich erstarrt.

Man löst das noch braune Reaktionsprodukt in Eisessig, woraus es in schönen, kleinen Würfeln vom Schmelzpunkt 220° kristallisiert.

Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab folgende Zahlen: 0,4180 g angew. Substanz ergaben 0,9130 g CO_2 und 0,2266 g H_2O.

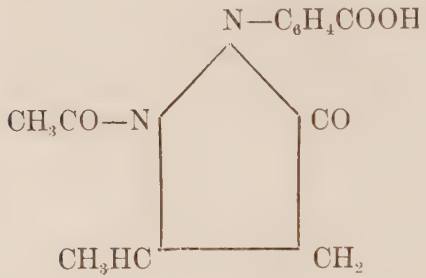
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{12}O_3N_2$	
C = 59,94 %	C = 59,58 %
H = 5,50 %	H = 6,06 %

Das Pyrazolidon ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Säuren und Natronlauge. In Äther, Chloroform, Ligroin, Petroläther, Benzol und Toluol ist es unlöslich.

Es wird sehr leicht oxydiert, so dass es z. B. eine Goldchloridlösung schon in der Kälte reduciert.

Sehr rein und schön erhält man das Carboxylphenylmethylpyrazolidon auch aus Wasser kristallisiert.

1 Phenyl-2 Acetyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure.



Zur Darstellung dieses sehr schön kristallisierenden Körpers erhitzte ich das Carboxylphenylmethylpyrazolidon 4 Stunden mit einem Überschuss von Essigsäureanhydrid zum Sieden.

Nach dem Verdunsten des sich bildenden Eisessigs erschien das 1 m-Carboxylphenyl-2 Acetyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon in braunen Kristallen.

Es wurde in Alkohol gelöst und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Nach dem Abfiltrieren der Kohle schied es sich in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 186° aus.

Stickstoffbestimmung:

0,3028 g Substanz ergaben 26,5 ccm N bei 13° und 773,4 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 10,71 %	N = 10,58 %

Die Acetylverbindung ist löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Alkali.

Ausbeute 55 %.

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure.

Ganz analog der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon[1]) verläuft die Reaktion derselben mit dem m-Carboxylphenylmethylpyrazolidon, nur konnte hierbei das Zwischenprodukt, das Nitrosamin, wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nicht isoliert werden. Gibt man zu einer gut gekühlten salzsauren Lösung der Phenylmethylpyrazolidon-Bz-m-carbonsäure eine molekulare Menge Natriumnitrit in wässriger Lösung, so bildet sich zuerst das sehr unbeständige 1 Carboxylphenyl-2 Nitroso-3 Methyl-5 Pyrazolidon, welches sich als gelber flockiger Niederschlag abscheidet. Derselbe sintert jedoch bald zu einem roten erstarrendem Öle zusammen d. h. das Nitrosamin wird oxydiert und es bildet sich das 1 m Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Isonitroso-5 Pyrazolon. Nach dem Abfiltrieren und Waschen des Pyrazolons wurde es in Eisessig gelöst, woraus es in gelbroten Nadeln vom Schmelzpunkt 242° erschien.

Analyse:

0,2346 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 14° und 775,6 mm Druck 32,3 ccm N.

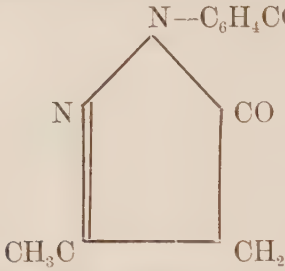
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_9N_3O_4$	
$N = 16{,}90\,\%$	$N = 16{,}63\,\%$

[1]) Siehe theoretischen Teil dieser Arbeit.

Die Isonitrosoverbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig und Alkali.

Zur Identificierung derselben wurde sie auch auf direktem Wege aus dem Pyrazolon dargestellt (s. unten).

1 Phenyl - 3 Methyl - 5 Pyrazolon - Bz - m - carbonsäure.



Zur Darstellung dieses in kleinen, weissen Nädelchen kristallisierenden Körpers wurden 130 g Acetessigester mit 152 g reiner m - Hydrazinbenzoesäure zusammengegeben.

Nach einiger Zeit wird die ganze Masse ölig, was jedenfalls auf der Bildung eines Hydrazons des Acetessigesters beruht.

Nun erhitzte ich den Kolbeninhalt noch kurze Zeit auf dem Ölbade bei 110°, wobei die Masse allmählich erstarrte.

Das noch gefärbte Reaktionsprodukt löste ich in Eisessig, woraus es in feinen weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 217° kristallisierte.

Analyse.

0,3026 g Substanz ergaben 0,6682 g CO_2 und 0,1270 g H_2O.

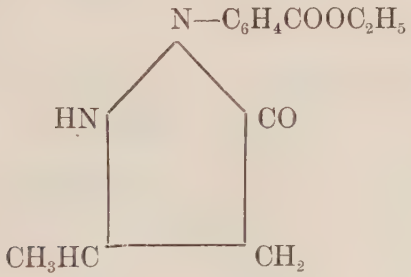
Berechnet:	Gefunden:
C = 60,50 %	C = 60,09 %
H = 4,62 %	H = 4,75 %

Das Pyrazolon ist in Alkohol, Eisessig und Natronlauge, sowie in verdünnten Säuren löslich. In Wasser ist es schwer löslich, ebenso in Benzol, Chloroform und Äther.

Löst man das Pyrazolon in Natronlauge auf, und versetzt man mit einem Überschuss von Salzsäure, so fällt das Hydrochlorat des Pyrazolons als schwer lösliches Salz aus.

Dasselbe bildet nach Umkristallisieren aus Eisessig feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 237°. Löst man es in heissem Wasser, so kristallisiert hieraus wieder das freie Pyrazolon.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure-Äthylester.



Um denselben in guter Ausbeute zu erhalten, musste ich folgende Vorschriften innehalten.

5 Teile Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure wurden mit 20 Teilen absolutem Alkohol und 2 Teilen concentrierter Schwefelsäure 6 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert.

Der Ester schied sich hierbei als dickliches gelbes Öl ab, während die noch unveränderte Säure als Salz in Lösung blieb.

Der Ester wurde mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers in Vacuum destilliert.

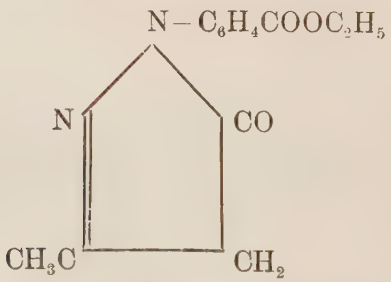
Er siedet bei 236° unter 15 mm Druck. Man erhält so den Äthylester als ein fast farbloses, sehr schön aromatisch riechendes Öl in einer Ausbeute von 52 %.

Analyse.

0,2224 g Substanz ergaben 20,4 ccm N bei 15° und 776,6 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,31 %	N = 11,02 %

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure-Äthylester.



Dieser Körper wurde auf ganz analoge Weise wie der Äthylester der Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure gewonnen.

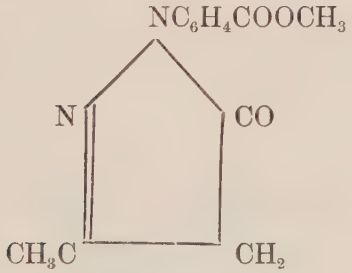
Man erhält ihn so als ein hellgelbes Öl, das sich allmählich dunkel färbt und bei 241 ° unter 25 mm Druck siedet.

Stickstoffbestimmung.

0,2263 g Substanz lieferten 22,8 ccm N bei 20 ° und 758,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,40 %	N = 11,61 %.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure-Methylester.



Analog dem Äthylester erhielt ich durch Erhitzen der Pyrazoloncarbonsäure mit reinem Methylalkohol und concentrierter Schwefelsäure ihren Methylester.

Das Reaktionsprodukt wurde in wenig Wasser gegossen, mit Natronlauge neutralisiert und dann mit wenig Eisessig angesäuert.

Nach längerem Stehen schied sich der Methylester in weissen Kristallen vom Schmelzp. 86 ° aus.

Den gleichen Körper erhielt ich bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Säure.

Ich erhitzte zu diesem Zwecke das Carboxylphenylpyrazolon mit einem Überschuss von Dimethylsulfat. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit wenig Wasser und Natronlauge versetzt und nach dem Verschwinden der überschüssigen Menge Dimethylsulfat mit wenig Eisessig angesäuert, worauf sich nach längerem Stehen der Methylester in schönen weissen Kristallen vom Schmelzp. 86° abschied.

Analyse.

0,0709 g angew. Substanz ergaben 0,1607 g CO_2 und 0,0349 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 62,02 %	C = 61,81 %
H = 5,22 %	H = 5,52 %.

Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1 m-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.

1 Mol. Pyrazolidon wurde mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre 12 Stunden auf 200° erhitzt.

Das braune Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegeben, woraus es sich als erstarrendes Öl abschied.

Nach dem Absaugen desselben auf der Nutsche wurde es durch Abpressen auf Tonplatten getrocknet und in siedendem Benzol gelöst.

Hieraus erhält man das 1 m-Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Dichlor-5 Pyrazolon als kleine

Nädelchen, welche jedoch noch etwas gefärbt sind. Zur Reinigung wurden dieselben wiederholt aus Eisessig umkristallisiert.

Der Schmelzp. 116° stimmt mit dem des Dichlorpyrazolons, welches ich auf direktem Wege durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf m-Carboxylphenylpyrazolon erhielt, überein.

Es ist ebenso wie jenes löslich in Benzol-Äther, Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Das Phosphorpentachlorid wirkt also hier ebenso wie bei dem Phenylmethylpyrazolidon erst oxydierend auf das Pyrazolidon, während ein zweiter Teil desselben auf das nun gebildete Pyrazolon chlorierend einwirkt.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Dichlor-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung aus dem Pyrazolon gestaltet sich fast ebenso, wie ihre Darstellung aus dem Pyrazolidon.

Zu diesem Zwecke wurden 1 Mol. Carboxylphenylmethylpyrazolon mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohre 12 Stunden auf 130° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhre macht sich ein starker Druck bemerkbar.

Das dickflüssige, braune Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegeben, worauf es nach einiger Zeit erstarrte. Nach dem Abfiltrieren und Abpressen des-

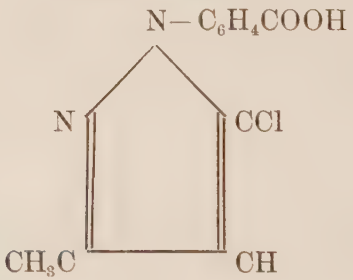
selben auf Tonplatten wurde das Dichlorpyrazolon wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält es so in feinen Nadeln vom Schmelzp. 116°.

Analyse.

0,1569 g angew. Substanz ergaben 0,1554 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 24,46 %	Cl = 24,49 %.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol-Bz-m-Carbonsäure.



1 Mol. Carboxylphenylmethylpyrazolon wurde zur Darstellung obiger Verbindung mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 170° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhre machte sich ein starker Druck unter Entweichen von Salzsäuregas bemerkbar. Das braune ölige Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, worin es nach einigen Stunden fest wurde.

Das Carboxylphenylmethylchlorpyrazol wurde zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Eisessig umkristallisiert.

Man erhält es so in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 165°.

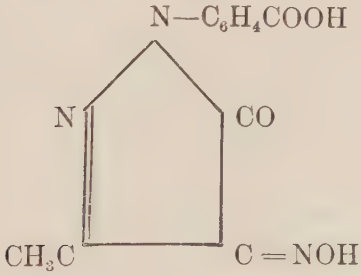
Analyse.

0,2532 g Substanz ergaben 0,1522 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 15 %	Cl = 14,86 %.

Das m-Carboxylphenylmethylchlorpyrazol ist löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Isonitrose-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Pyrazolon in Eisessig gelöst und mit Natriumnitrit im Überschuss versetzt. Es schied sich das Isonitrosopyrazolon als orangerotes Öl ab, welches bald erstarrte.

Nach dem Abfiltrieren der Mutterlauge wurde das Isonitrosopyrazolon aus Alkohol umkristallisiert.

Man erhält es so in orangeroten Nadeln vom Schmelzp. 242°.

Über die Einwirkung einiger Diazosalzlösungen auf das 1 m Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolidon.

1 Phenyl-2 Diazoamidobenzol-3 Methyl-5 Pyrazolidon-Bz-m-carbonsäure.

Zur Darstellung dieser sehr leicht zersetzlichen Verbindung stellte ich mir nach den gebräuchlichen Vorschriften eine Diazobenzolchoridlösung dar.

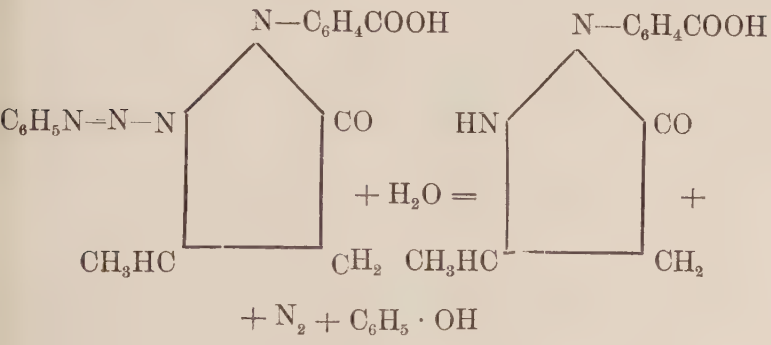
Hierzu gab ich unter guter Kühlung eine molekulare Menge in wenig Salzsäure gelöstes Carboxylphenylmethylpyrazolidon.

Es schied sich ein gelbes Pulver aus, welches sich jedoch schon beim Abfiltrieren zersetzt, weshalb es nicht isoliert werden konnte.

Dass dieses gelbe Pulver jedoch das Carboxylphenyldiazoamidobenzolmethylpyrazolidon ist, dafür sprechen verschiedene Momente.

1. die gelbe Farbe,
2. das Verhalten des Phenylmethylpyrazolidons einer Diazobenzolchloridlösung gegenüber (Siehe oben),
3. das Auftreten von Phenolgeruch bei der Zersetzung,
4. löst man das Zersetzungsprodukt in Eisessig, so kann man aus demselben das Ausgangsmaterial wieder gewinnen.

Die Diazoamidoverbindung zersetzt sich nach folgenden Formeln



Auch das

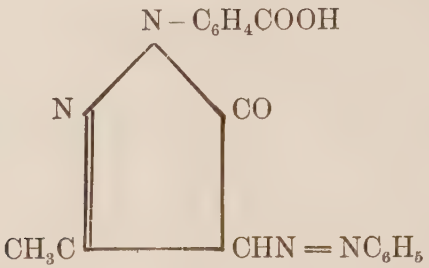
1 m-Carboxylphenyl-2 Diazoamidotoluol-3 Methyl-5 Pyrazolidon und das

1 m-Carboxylphenyl-2 Diazoamidoxylol-3 Methyl-5 Pyrazolidon

versuchte ich auf obige Weise darzustellen, doch sind diese Körper noch viel leichter zersetzlich als die Diazoamidobenzolverbindung, weshalb ich auch sie nur in ihrer Lösung als gelben Niederschlag erhalten konnte.

Die Bildung der Azopyrazolonderivate aus dem Carboxylphenylmethylpyrazolidon habe ich im theoretischen Teile besprochen und möchte ich nun die direkte Darstellung derselben aus dem Carboxylphenylmethylpyrazolon noch näher beschreiben.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Azobenzol-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich eine Diazobenzolchloridlösung in der Kälte mit der molekularen Menge m-Carboxylphenylpyrazolon in Eisessiglösung.

Nach dem Abstumpfen der freien Säure mit essigsaurem Natrium schied sich beim Verdünnen mit Wasser die Azoverbindung als gelber flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält so das 1 Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Azobenzol-5 Pyrazolon in kleinen orangegelben Blättchen vom Schmelzpunkt 243°.

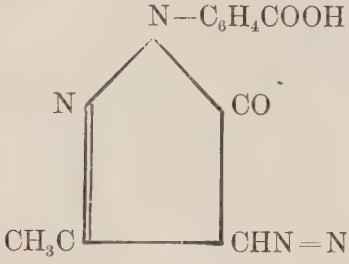
Es ist löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge.

Stickstoffbestimmung.

0,1864 g angew. Substanz ergaben bei 22° und 766,5 mm Druck 28,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,42%	N = 17,61%.

1 m-Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Azo-p-toluol-5 Pyrazolon.



Zur direkten Darstellung dieser Verbindung versetzte ich eine Diazotoluolchloridlösung in der Kälte mit der berechneten Menge 1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure, welche in Eisessig gelöst war.

Nach einigem Stehen schied sich die Azoverbindung aus.

Sie wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält so das Azotoluolpyrazolon in schönen feinen roten Nadeln, deren Schmelzpunkt 248° mit dem aus dem Pyrazolidon dargestellten Azopyrazolon übereinstimmt.

Stickstoffbestimmung.

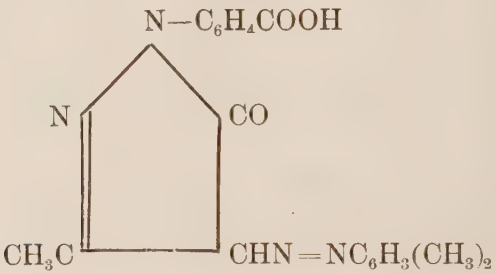
0,2519 g Substanz ergaben 35,7 ccm N bei 18° und 775,6 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,70 %	N = 16,83 %.

Die Azotoluolverbindung ist löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Alkalien.

Ausbeute 60 %.

1 Phenyl - 3 Methyl - 4 Azo - 1, 3, 4 Xylol - 5 Pyrazolon - Bz - m - carbonsäure.



Zu einer nach den gebräuchlichen Vorschriften dargestellten Diazoxylolchloridlösung setzte ich die genau berechnete Menge Pyrazolon, welches in Eisessig gelöst war, hinzu.

Nach einiger Zeit scheidet sich das Azopyrazolon als roter Niederschlag ab.

Derselbe wurde auf der Nutsche abgesaugt, mit Eisessig und Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man das Azoxylolpyrazolon in schönen roten Nädelchen vom Schmelzpunkt 261 °.

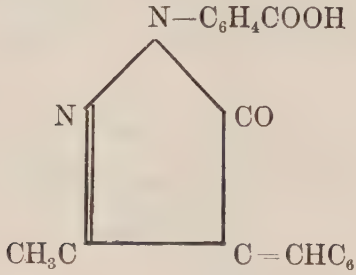
Ausbeute 50 %.

Stickstoffbestimmung.

0,2680 g Substanz lieferten 35,6 ccm N bei 16 ° und 772,4 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 16,03 %	N = 15,85 %

1 Phenyl-3 Methyl-4 Benzyliden-5 Pyrazolon-Bz-m-carbonsäure.



Diese schön kristallisierende Verbindung erhält man durch Condensation äquivalenter Mengen Carboxylphenylmethylpyrazolon und Benzaldehyd.

Zu diesem Zwecke gab ich 1 Mol. Pyrazolon mit 1 Mol. Benzaldehyd in einem Kolben zusammen und erhitzte denselben auf dem Ölbade längere Zeit auf 150°.

Es macht sich hierbei eine Wasserdampfentwicklung bemerkbar, und der Kolbeninhalt färbt sich tiefrot.

Nun ist die Reaktion beendet, man lässt erkalten, wobei das ölige Reaktionsprodukt fest wird.

Aus Eisessig umkristallisiert erscheint die Benzylidenverbindung in schönen roten Blättchen, die, mit Äther gewaschen, einen Schmelzpunkt 251° zeigen.

Stickstoffbestimmung.

0,3020 g Substanz ergaben 24 ccm N bei 20 und 765,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,17 %	N = 9,24 %

Das Benzylidenpyrazolon ist löslich in Alkohol, Natronlauge, fast unlöslich in Äther.

Über die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das I m-Carboxylphenyl-3 Methyl-4 Azotoluol-5 Pyrazolon.

Azotoluolpyrazolon wurde mit einem grossen Überschuss von Phosphoroxychlorid 12 Stunden im Einschmelzrohre auf 120° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und tüchtig durchgeschüttelt. Es schied sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab. Derselbe wurde aus Eisessig umkristallisiert, woraus man ihn in schönen gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 195° erhält.

Analysen.

Die Chlorbestimmung dieses Körpers ergab folgende Zahlen:

0,2657 g angew. Substanz lieferten 0,1088 g Ag Cl.

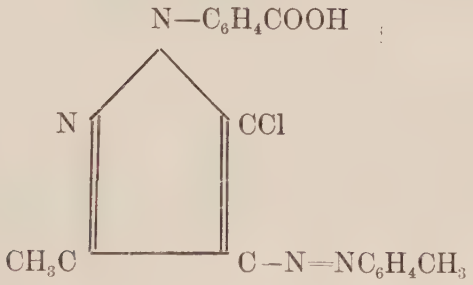
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{15}O_2N_4Cl$	
Cl = 10,01 %	Cl = 10,12 %

Stickstoffbestimmung.

0,1933 g angew. Substanz ergaben bei 19° und 761 mm Druck 26,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{15}O_2N_4Cl$	
$N = 15{,}83\ \%$	$N = 15{,}90\ \%$

Diese Zahlen würden wohl einem Körper der Formel



entsprechen. Da diese Verbindung jedoch in Natronlauge und Kalilauge unlöslich ist, kann ihr die obige Formel nicht zukommen, sondern es muss irgend welche Veränderung der Carboxylgruppe vor sich gegangen sein.

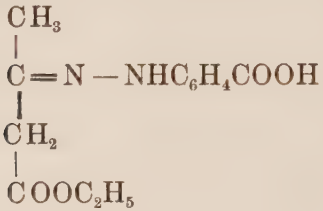
III.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon-Bz-p-carbonsäure, (1 p-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Pyrazolon).

Bei der Darstellung dieser Verbindung aus p-Hydrazinbenzoesäure und Acetessigester konnte auch das Zwischenprodukt, das Hydrazon, isoliert werden. Man verfährt hierbei folgendermassen:

Gleiche Mol. p-Hydrazinbenzoesäure und Acetessigester werden innig gemischt. Das Ge-

menge erhitzt sich von selbst und erstarrt bald. Diese Verbindung nun ist das Hydrazon, welches der Formel



entspricht. Aus Alkohol umkristallisiert, erhält man es in schönen, weissen Nädelchen.

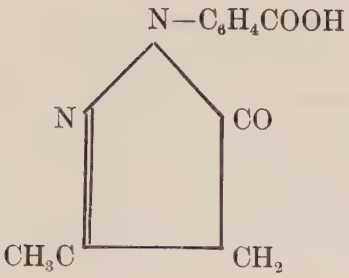
Analyse:

0,1772 g angew. Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4101 g CO_2 und 0,0954 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,10 %	C = 63,12 %
H = 6,13 %	H = 6,04 %.

Erhitzt man nun dieses Hydrazon längere Zeit auf dem Ölbade bei 150°, so spaltet es Alkohol ab und die vorher geschmolzene Masse wird wieder fest.

Aus Eisessig umkristallisiert, erhält man dieses Produkt in schwach gefärbten Nädelchen, welche zwischen 270° bis 275° schmelzen, und deren Analyse der Formel



entspricht.

Man erhält auf diese Art das Pyrazolon als eine in Säuren und Alkalien lösliche Verbindung. In Eisessig ist es schwer löslich, wenig löslich in Wasser und unlöslich in Äther und Chloroform.

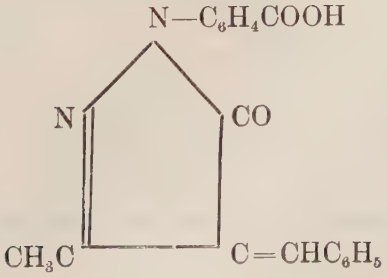
Auch in Alkohol ist es relativ schwer löslich, wodurch es sich von dem Hydrazon unterscheidet.

Analyse.

0,1648 g angew. Substanz lieferten 0,3660 g CO_2 und 0,0715 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,50 %	C = 60,62 %
H = 4,62 %	H = 4,75 %.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Benzyliden-5 Pyrazolon-Bz-p-carbonsäure.



Zur Darstellung kleiner Mengen dieser Verbindung wurde etwas der Pyrazoloncarbonsäure mit wenig Benzaldehyd gelinde erwärmt. Das rote Kondensationsprodukt wurde mit Äther gewaschen und zur Reinigung aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält es so in schönen roten Nadeln vom Schmelzp. 266°.

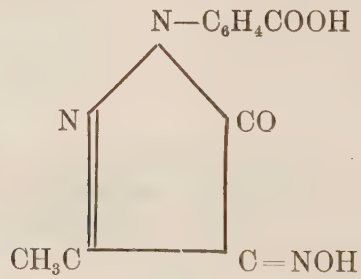
Stickstoffbestimmung.

0,0699 g angew. Substanz lieferten bei 21° und 763 mm Druck 5,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 9,17 %	N = 9,08 %.

Das Benzylidenpyrazolon ist löslich in Eisessig und Natronlauge, schwer löslich in Alkohol.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Isonitroso-5 Pyrazolon-Bz-p-carbonsäure.



Diese Verbindung wurde durch Versetzen der essigsauren Lösung des Pyrazolons mit Natriumnitrit im Überschuss erhalten.

Es scheidet sich hierbei in gelben Flocken ab. Man saugt den Niederschlag auf der Nutsche ab,

wäscht mit Wasser nach und kristallisiert ihn nach dem Trocknen aus Alkohol um.

Man erhält so das Isonitrosopyrazolon in gelben Nadeln, welche sich bei 233° zersetzen.

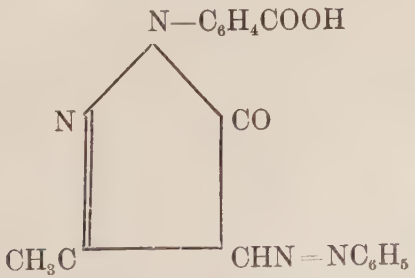
Stickstoffbestimmung.

0,1683 g angew. Substanz lieferten bei 21° und 762 mm Druck 24,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N — 16,90 %	N = 16,98 %.

Das p - Carboxylphenylmethylisonitrosopyrazolon ist löslich in Alkohol, Eisessig und Natronlauge, wenig löslich in Äther.

1 Phenyl-3 Methyl-4 Azobenzol-5 Pyrazolon-Bz-p-carbonsäure.



1 Mol. der Carbonsäure, welche sich in Eisessiglösung befand, wurde mit 1 Mol. Diazobenzolchloridlösung in der Kälte zusammengegeben.

Nach dem Abstumpfen der freien Säure mit essigsaurem Natrium wurde die Lösung stark mit Wasser verdünnt.

Es schied sich die Azobenzolverbindung als gelber voluminöser Niederschlag aus.

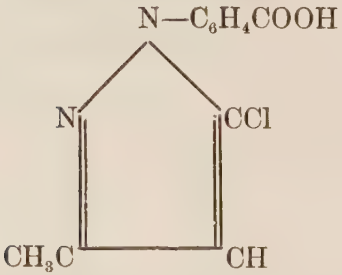
Derselbe wurde abfiltriert, getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert. Man erhält ihn so in feinen, gelben Nadeln, welche sich bei [277° zersetzen.

Stickstoffbestimmung.

0,0723 g angew. Substanz lieferten bei 21° und 756 mm Druck 10,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 17,42 %	N = 17,22 %.

1 Phenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol-Bz-p-carbonsäure.



Dieses Chlorpyrazol wurde gewonnen, indem man das Carboxylphenylmethylpyrazolon mit einem Überschuss von Phosphoroxychlorid 12 Stunden auf 150° im Einschmelzrohre erhitzte.

Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, worauf es sich als erstarrendes Öl abschied.

Nach dem Trennen von der Mutterlauge wurde es aus Eisessig umkristallisiert.

Man erhält es so in weissen Nädelchen vom Schmelzp. 206°.

Es ist identisch mit dem von A. Michaelis[1]) und Th. Sudendorf dargestellten 1 p-Carboxylphenyl-3 Methyl-5 Chlorpyrazol.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 2618.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, meinen ehrfurchtsvollsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und die mir erteilten wertvollen Ratschläge.

Lebenslauf.

Ich, Hans Horn, wurde am 31. August 1882 als Sohn des Kaufmanns Karl Horn und seiner Ehefrau Marie Elise, geb. Schiess, zu Frankenthal (Rheinpfalz) geboren.

Von meinem sechsten Lebensjahre an besuchte ich die Volksschule meiner Heimatstadt und wurde dann im Herbste 1892 als Schüler des Progymnasium Frankenthal aufgenommen. Herbst 1898 bestand ich ebendaselbst das Examen zwecks Erreichung des Zeugnisses zum einjährig-freiwilligen Dienst. Nun trat ich in Obersecunda des humanistischen Gymnasiums zu Worms a/Rh. ein, von wo ich Ostern 1900 mit Reifezeugnis für Prima abging.

Zu meiner praktischen Ausbildung war ich nun $1^1/_2$ Jahre in verschiedenen Maschinenfabriken als Volontär tätig. Herbst 1901 bezog ich die Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt, woselbst ich Oktober 1904 die Diplom-Vorprüfung für das chemische Fach bestand und somit das Zeugnis des Verbandes der Vorstände chemischer Laboratorien an Deutschen Hochschulen erlangte.

Herbst 1904 wurde ich an der Universität zu Rostock als der Chemie Beflissener aufgenommen, woselbst ich mich bis Herbst 1906 studierenshalber aufhielt.